

# 第一原理計算による Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub> 中の Cu, In および Ga の原子拡散の評価

## First-principles calculations on diffusion of Cu, In and Ga atoms in Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>

龍谷大理工, °前田 毅, 中村哲士, 和田隆博

Ryukoku University, °Tsuyoshi Maeda, Satoshi Nakamura, Takahiro Wada

E-mail: tmaeda@ad.ryukoku.ac.jp

**【緒言】** 高効率 Cu(In,Ga)Se<sub>2</sub>(CIGS)太陽電池の作製には、多元蒸着法の一つである「三段階法」が用いられる。三段階法では In と Ga の拡散速度の違いによって CIGS 光吸収層にダブルグレーデッドのバンドプロファイルが形成される。CIGS 膜中の Ga の拡散速度が In と比較して遅いことは、500°C以下の基板温度で形成した CIGS 膜の SIMS デプスプロファイルで確認している[1]。最近、我々は CuInSe<sub>2</sub>(CIS)中の In および Cu の原子拡散[2]および CuGaSe<sub>2</sub>(CGS)中の Ga および Cu の原子拡散[3]について第一原理計算を用いて評価した。本研究では、さらに CIGS 膜中の In や Ga の原子拡散に関する知見を深めるために、CIS 中の Ga および CGS 中の In の原子拡散について検討した。

**【計算方法】** 計算には密度汎関数理論に基づく数値局在基底擬ポテンシャル法(計算コード: DMol<sup>3</sup>)を用いた。linear and quadratic synchronous transit (LST/QST) 法と nudged elastic band (NEB)法を用いて、CIS および CGS 中の Cu, In および Ga 原子の拡散の活性化エネルギーを算出した。

**【結果及び考察】** Cu 不足組成の CIS 結晶中での In 原子の拡散の活性化エネルギーは 1.70 eV で、Cu 原子の拡散の活性化エネルギー1.06 eV と比較してかなり大きく[2]、CGS 結晶中の Ga 原子の拡散の活性化エネルギーは 1.89 eV で Cu 原子の拡散の活性化エネルギー0.94 eV と比較してかなり大きい[3]。しかし、これらの結果からは、CIGS 中の In と Ga の原子拡散について大きな差は予想されない。それで、Cu 空孔が存在する CIS 中での Ga および CGS 中での In が近接する Cu 空孔に移動するときの活性化エネルギーや遷移状態について検討した。図 1 に今回求めた(a)CIS 中の Ga および(b)CGS 中の In の拡散の活性化エネルギーを示す。また、表 1 に今回の計算結果を CIS および CGS 中の Cu, In および Ga の拡散の活性化エネルギーと比較して示した。CIS 中の Ga の拡散の活性化エネルギーは 2.03 eV であり、CGS 中での活性化エネルギー1.89eV と比較してかなり大きい値になる。それに対して、CGS 中の In 原子の拡散の活性化エネルギーは 1.48 eV で、CIS 中での活性化エネルギー1.70eV と比較して小さくなる。高効率 CIGS 太陽電池では Ga/(In+Ga)=0.2~0.3 の CIGS 膜が用いられるので、CIGS 中の Ga と In でかなりの活性化エネルギーの差が生じると予想される。この結果が三段階法を用いた CIGS 膜作製時の Ga の拡散速度が In と比較して非常に遅いことを説明していると考えられる。

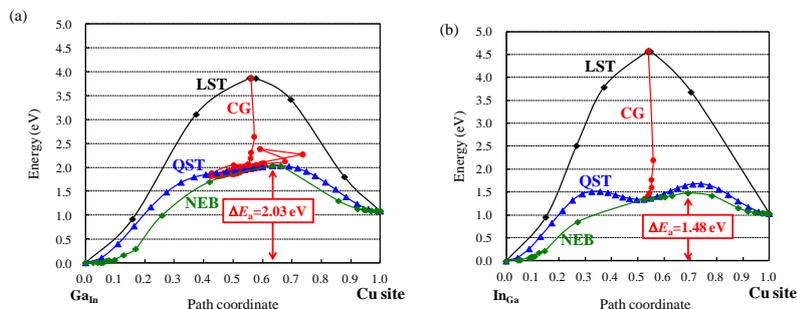


図 1 第一原理計算で求めた(a)CIS 中の Ga および(b)CGS 中の In の拡散の活性化エネルギー

表 1 Cu 不足組成の CIS および CGS 中の Cu, In および Ga の拡散の活性化エネルギー

	CuInSe <sub>2</sub>	CuGaSe <sub>2</sub>
Cu 拡散	1.06 eV <sup>[2]</sup>	0.94 eV <sup>[3]</sup>
In 拡散	1.70 eV <sup>[2]</sup>	1.48 eV
Ga 拡散	2.03 eV	1.89 eV <sup>[3]</sup>

[1] S. Nishiwaki, T. T. Satoh, Y. Hashimoto, T. Negami, and T. Wada, J. Mater. Res. **16**, 394 (2001).

[2] S. Nakamura, T. Maeda, and T. Wada, Jpn. J. Appl. Phys., accepted.

[3] S. Nakamura, T. Maeda, and T. Wada, Phys. Status Solidi C, submitted.